

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001581022

WPI Acc No: 1976-15414X/197609

**Heat-sensitive material - contg. hydrophilic polymer water and water-soluble salts for improved reversable thermal changes**

Patent Assignee: ASahi DOW LTD (ASAF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 51003248	A	19760112				197609 B
JP 81035703	B	19810819				198137

Priority Applications (No Type Date): JP 7472247 A 19740626

Abstract (Basic): JP 51003248 A

A heat-sensitive material which shows reversible thermal change in such a way that it is opaque at above a specific temp. and becomes transparent when cooled to below that specific temp. comprises a mixt. of <5 wt.% of hydrophilic polymer and 0.1-95 wt.% of water and contains water-soluble salt in amt. not exceeding its satn. solubility. The salt is soluble in the mixt.

The hydrophilic polymer dissolves or swells homogeneously in water at a specific temp. e.g. as polyethylene oxide, vinyl alcohol - vinyl acetate copolymer, polyvinyl methyl ether and natural polymers such as polysaccharides. The water-soluble salts include organic and inorganic salts and are used in amts. of 0.1-30 pts. per 100 pts. of the mixt. (by wt.).

Title Terms: HEAT; SENSITIVE; MATERIAL; CONTAIN; HYDROPHILIC; POLYMER; WATER; WATER; SOLUBLE; SALT; IMPROVE; THERMAL; CHANGE

Derwent Class: A18; A25; A89; G05; P75

International Patent Class (Additional): B41M-005/26; C09K-003/00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-M; A09-A01A; G04-B09; G06-F08

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 012 02& 028 066 067 075 091 093 147 198 231 244 245 259 336 342 504  
516 523 532 533 535 537 688 720 722 725

?

## ⑫特許公報(B2) 昭56-35703

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>C 09 K 3/00  
B 41 M 5/26

識別記号

102

庁内整理番号

6526-4H  
6906-2H

⑭公告 昭和56年(1981) 8月19日

発明の数 1

(全3頁)

1

2

## ⑭感熱材料

⑮特 願 昭49-72247

⑯出 願 昭49(1974) 6月26日

公 開 昭51-3248

⑰昭51(1976) 1月12日

⑱発 明 者 野村忠範

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
旭ダウ株式会社内

⑲発 明 者 田代比佐夫

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
旭ダウ株式会社内

⑳発 明 者 桑原 穰

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
旭ダウ株式会社内

㉑出 願 人 旭ダウ株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目1番  
2号

## ㉒特許請求の範囲

1 親水性高分子が5重量%以上、水が0.1重量%を越え、95重量%以下からなる混合物とこの組成に溶ける水溶性塩でその飽和溶解度を越えない有効少量の該塩からなる感熱材料。

## 発明の詳細な説明

本発明はある温度(感熱温度)以上に加熱されると、不透明になり、その温度以下に冷却されると透明になり、その変化が可逆的である感熱材料に関するものである。

従来親水性高分子類に水を含有させたものは公知である。しかしながら実用的感熱材料として用いられるには任意に感熱温度をコントロールすることが必要であり、親水性高分子類がこの点において劣ることが感熱材料として従来用いられなかつた最大の理由であつた。本発明者等はこの欠点に注目し鋭意研究した結果、親水性高分子類に水を含有させた系に水溶性塩類を加えることによ

り、感熱温度をコントロールできることを見出し本発明に到つた。

親水性高分子と水の系が感熱材料として作用する機構は、一種の相分離現象と考えられる。すなわち、ある温度では水に均一に溶解したり、膨潤したりしていた親水性高分子はある温度以上にその含水高分子が加熱されると、高分子に会合していた水分子が解離し、高分子相と水相に分離し、その高分子相が光を散乱する程度の粒子に分散する現象であると推定される。

また水溶性塩類を加える事により感熱温度がコントロールされる機構は、詳細については不明であるが、塩類を有効量添加することにより、水と親水性高分子との相互作用が弱められ、該高分子近傍に会合していた水分子が、添加された塩のイオンの力により一部会合がとかれたり、会合の結合のエネルギーが低下させられたりすると考えられる。もともとある温度に加熱されると相分離しやすいものであるため更にその会合の結合エネルギーが弱められたら、その相分離温度は低下するものと推定せられる。

本発明でいう親水性高分子類とは、ポリエチレンオキサイド、ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルメチルエーテル等の合成高分子やカルボキシメチルセルロース、ポリサツカリド、蛋白質等の天然高分子であり、ある温度で水に均一に溶解したり膨潤する性質を持つものである。本発明で用いられる水は蒸留水で充分である。水溶性塩類の種類によつては添加することによりpHが変化することもあるが、用いる親水性高分子によつては充分考慮しなければならない。例えば、アルコール酢酸ビニル共重合体ではpHが8.5を越えると次第に加水分解されたりする。

本発明で用いられる水溶性塩類とは、水に可溶な無機塩、有機塩をすべて含む。例えば、 $\text{NSO}_4$ 、 $\text{MSO}_3$ 、 $\text{MNO}_3$ 、 $\text{MNO}_2$ 、 $\text{MPO}_4$ 、 $\text{MC}_2$ 、 $\text{MCO}_3$ 、あるいは $\text{MHCO}_3$ 、 $\text{MHPO}_4$ 、 $\text{MP}_2\text{O}$ 、 $\text{MHP}_2\text{O}$

3

(Mは周期律表の金属)などであり、特にその金属のイオン価が2価以上のものが好ましい。

本発明の含水材料の組成としては、親水性高分子類から選ばれた一成分以上を5重量%以上、

100重量%未満及び水を0.1重量%を越え、95重量%以下よりなり、この混合物に可溶な塩で、飽和溶解度を越えない有効少量からなる材料である。

ここでいう飽和溶解度が越えない有効少量というのは、水溶性高分子と水の混合物100重量部に対し、最大溶解する量を上限とし、少なくとも0.1重量部以上を添加することをいう。

本発明の感熱材料の組成は選ばれる親水性高分子の種類及び設定すべき感熱温度等により異なるが、親水性高分子類から選ばれた少なくとも一種類の成分を5重量%以上含まなければならない。さもないと感熱材料が温度上昇により相分離する際不均一に起つたり、分離した水が温度降下により再び高分子と会合するとき、不均一に起つたり、速度が遅かつたりするなど繰返して用いるとき不都合となる。また99.8重量%を越えると、均一に混合することが困難となり好ましくない。水は0.1重量%を越え30重量%以下の組成比で含まれていることが好ましい。水溶性塩類の含量はその種類により多少異なるが、水溶性高分子と水の混合物100重量部に対し0.1重量部以上30重量部以下である。水溶性塩類はその溶解度、変色性、毒性等を考え合せて用いなければならない。

更に本発明感熱材料の安定性を増す等のために、あるいは必要に応じて感熱材料のpHを調節するために酸、アルカリを少量添加しても良い。

さらに詳しく説明するために感熱温度を15～40℃に設定した場合を例にとつて説明する。15～45℃の感熱温度を持つ感熱材料は温室用あるいは病室用等、利用範囲が広く有用である。温室用の場合、太陽光線により感熱温度にまで温室内温度が上昇すると感熱材料が不透明となり太陽光線を遮断し、温室内の温度を下げる。その後感熱温度にまで温度が下がると感熱材料が透明となり、ふたたび太陽光線の侵入を可能にし温室内の温度を上昇させる。これをくり返すことにより冷暖房装置なくして温度調節が可能となる。

感熱温度を15～40℃とするには、親水性高分子類から選ばれた一成分以上を好ましくは5重

4

量%以上、更に好ましくは40重量%以上と水を好ましくは95重量%以下、更に好ましくは60重量%以下水溶性塩類から選ばれた一成分以上を好ましくは上記混合物100重量部に対し、25重量部以下、更に好ましくは10重量部以下とする必要がある。この組成は主に該温度を設定するために必要であるが、他に加工上の制限、すなわち、積層するときの粘度、他材料との接着性及び耐久性により決められる。すなわち水が多かつたり、親水性高分子が多いほど接着性は向上し、水溶性塩類が多いと、混合物の安定性が下がる等の問題がある。

本発明の感熱材料は第1図の如く、二枚のガラス板又は透明フィルムの上に封じたり、積層したり又、第2図の如く例えば、ポリビニルアルコール中に分散させ、シート状にした後アセタール化したフィルム等の形態で使用される。更に第3図の如く、例えば本発明の感熱材料自身で錯体を形成せしめて、フィルムとし、単独で使用したりあるいは積層し、あるいは封入したりして使用しても良い。以上、15～40℃に感熱温度を設定する場合を説明したが、他の温度領域にする場合においても本発明の組成比の範囲の内で適宜決めることができる。

又、本発明の感熱材料の感熱温度領域は、用いる水溶性塩類の種類、組成比により適宜コントロールされるが、用いる親水性高分子の種類、組成比、及び水の量等を適宜選ぶことにより水溶性塩類によるコントロールをさらに助けることが出来る。

#### 実施例 1

ポリビニルメチルエーテル(ドイツ、パディシユ製ルトナール M-40)91.8重量%、イオン交換水8.2重量%から成る混合物100重量部に塩化ナトリウム2重量部を混合し、第1図の如く混合物の厚みが200μになるようにガラス板の中に封入して加熱しながら透明度をガラスの温度と透明性の関係をみたのが第1表である。透明度は白色ランプの可視光線560mμの波長の透過率(JIS K 6714)により測定した。

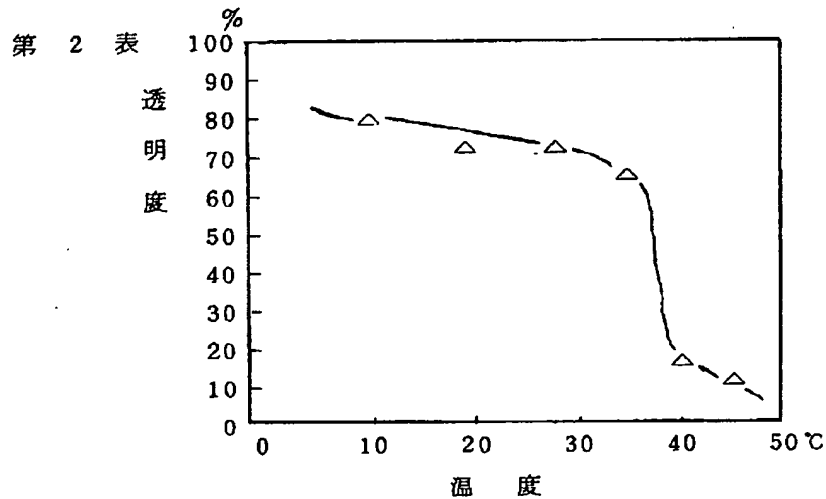
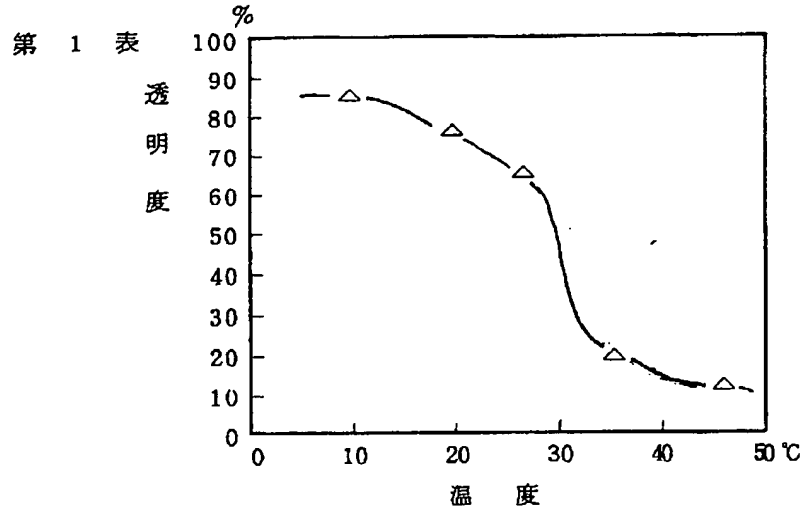
#### 実施例 2

ビニルアルコール-ビニル酢酸共重合体(85%ケン化物)80.4重量%、イオン交換水5.0重量%、ポリビニルアルコール14.6重量%から成

5

6

る混合物100重量部に塩化カルシウム0.5重量 米度と透明性の関係をみた。結果は第2表に示す。  
部を混合し、実施例1の如く評価し、ガラスの温米



#### 図面の簡単な説明

第1図は実施例1の断面図である。第2図は含水材料を粒子分散させたシートの断面図である。

第3図は含水材料単独のシートの断面図である。

1…ガラス板、2…感熱材、3…ビニルアルコール層、4…感熱材料自身で形成した錯体。

